


 12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

 21 Anmeldenummer: 83107241.8

 51 Int. Cl.³: C 08 G 65/46

 22 Anmeldetag: 23.07.83


 30 Priorität: 31.07.82 DE 3228662


 43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
15.02.84 Patentblatt 84/7

 84 Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB NL


 71 Anmelder: BASF Aktiengesellschaft
Carl-Bosch-Strasse 38
D-6700 Ludwigshafen(DE)

 72 Erfinder: Hambrecht, Juergen, Dr.
Werderstrasse 30
D-6900 Heidelberg(DE)


 72 Erfinder: Reffert, Rudi Wilhelm
Berliner Strasse 18
D-6711 Beindersheim(DE)

 72 Erfinder: Muench, Volker, Dr.
Luitpoldstrasse 114
D-6700 Ludwigshafen(DE)

 72 Erfinder: Echte, Adolf, Dr.
Leuschnerstrasse 42
D-6700 Ludwigshafen(DE)

 72 Erfinder: Swoboda, Johann, Dr.
Neuwiesenstrasse 28
D-6700 Ludwigshafen(DE)

 54 Verfahren zur Entfernung des Katalysators aus Polyphenylenethern.

 57 Verfahren zur Entfernung des Katalysators aus Polyphenylenethern durch Zugabe einer polymeren Polycarbonsäure.

Zweckmäßig werden als polymere Polycarbonsäuren Homo- oder Copolymerisate aus (a) 50 bis 100 Gew.% mindestens einer ungesättigten monofunktionellen Säure mit 3 bis 10, C-Atomen und/oder einer difunktionellen Säure bzw. deren Anhydrid mit 4 bis 6 C-Atomen und 0 bis 50 Gew.% mindestens eines, mit (a) copolymerisierbaren Monomeren ohne Säurefunktion eingesetzt.

Die polymere Polycarbonsäure kann in Form der freien Säure oder in Form der Polysalze mit Alkali- und/oder Erdalkalimetallen eingesetzt werden, die polymere Polycarbonsäure kann (Meth)acrylsäure und/oder Maleinsäure oder deren Anhydrid als Bausteine enthalten.

EP 0 100 500 A1

Verfahren zur Entfernung des Katalysators aus Polyphenylenethern

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung hoch-
5 molekularer Polyphenylenether aus einwertigen Phenolen,
die in den beiden ortho-Stellungen und gegebenenfalls in
meta-Position, nicht aber in der para-Stellung Alkylsubsti-
tuenten aufweisen, durch oxidative Kupplungsreaktion mit
10 Sauerstoff bei Temperaturen zwischen 10 und 50°C in An-
wesenheit eines Katalysatorkomplexes aus einem Kupfersalz
und einem organischen Amin in Gegenwart eines Lösungsmit-
tels im Bereich von 1:1 bis 20:1 Gewichtsteilen, bezogen
auf das monomere Phenol, und gegebenenfalls eines Aktiva-
tors.

15 Polyphenylenether und Verfahren zu ihrer Herstellung sind
allgemein bekannt und vielfach beschrieben, wie beispiels-
weise in den US-Patentschriften 3 306 874, 3 306 875,
3 639 656, 3 642 699 und 3 661 848, deren Offenbarungs-
20 gehalt in die vorliegende Anmeldung aufgenommen wird.

Die zur Herstellung der Polyphenylenether am häufigsten
angewendeten Verfahren umfassen die Selbstkondensation
einwertiger Phenole durch Einwirkung von Sauerstoff in
25 Gegenwart von Katalysatoren. Als Katalysatoren werden be-
vorzugt Metall-Amin-Komplexe, insbesondere Cu-Amin-Kom-
plexe eingesetzt. Als Lösungsmittel werden vorzugsweise
aromatische Kohlenwasserstoffe verwendet. Die Reaktion
wird gewöhnlich durch Entfernen des Katalysators aus der
30 Reaktionsmischung beendet. Dies geschieht durch die Ver-
wendung von wäßrigen Lösungen von anorganischen oder or-
ganischen Säuren, wie es z.B. in der DE-OS 2 105 372 im
Gegenstromextraktionsverfahren vorgenommen wird. Verwendet
werden auch Polyaminocarbonsäuren (s. DE-OS 2 364 319)
35 oder andere Chelatisierungsmittel wie Nitrilotriessig-

säure und ihre Natriumsalze oder Ethylendiaminotetraessigsäure und ihre Natriumsalze (s. DE-OS 2 532 477), letztere auch in Kombination mit quartären Ammoniumsalzen (s. US-PS 4,026,870). Beschrieben wird auch die Katalysatorabtrennung mit Hilfe komplexbildender Mittel aus der Gruppe des Bisguanids (s. DE-OS 2 460 325). Neben dem Abbrechen der oxidativen Selbstkondensation hat die Zugabe des komplexbildenden Agens auch die möglichst vollständige Entfernung des Katalysators aus dem Polyphenylenether zum Ziel, da Verunreinigungen des Polymeren durch Metallreste zu einer Verschlechterung des gesamten Eigenschaftsbildes des Polymeren führen. Insbesondere die Oxidationsempfindlichkeit und die Eigenfarbe werden betroffen. Alle bisherigen Maßnahmen zur Entfernung von Katalysatorresten haben den Nachteil, daß zu einer vollständigen Entfernung (Restmenge des Metallions 10 ppm) mehrfache Extraktionsschritte bei z.T. komplizierten Trennverfahren angewendet werden müssen. Häufig wird dabei der Charakter des Polyphenylenethers verändert.

Der Erfindung lag deshalb die Aufgabe zugrunde, ein einfaches und hochwirksames Verfahren zur Abtrennung der Katalysatorreste bei der Selbstkondensation einwertiger Phenole in Gegenwart von Sauerstoff zu entwickeln.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die Metallkomponente des Katalysators nach der Polymerisation durch Zugabe einer polymeren Polycarbonsäure, die im wesentlichen aus ungesättigten mono- oder difunktionellen Carbonsäuren und/oder deren Anhydriden aufgebaut ist, abgetrennt wird.

Nach bevorzugten Verfahrensweisen wird als polymere Polycarbonsäure Homo- oder Copolymerisat bestehend aus

- a) 50 bis 100 Gew.% mindestens einer ungesättigten monofunktionellen Säure mit 3 bis 10 C-Atomen und/ oder einer difunktionellen Säure bzw. deren Anhydrid mit 4 bis 6 C-Atomen und
- 5 b) 0 bis 50 Gew.% mindestens eines, mit a) copolymerisierbaren Monomeren ohne Säurefunktion eingesetzt, wobei insbesondere die polymere Polycarbonsäure in Form der freien Säure oder in Form der Polysalze mit Alkali- und/oder Erdalkalimetallen eingesetzt wird,
- 10 die polymere Polycarbonsäure (Meth)acrylsäure und/oder Maleinsäure oder deren Anhydrid als Bausteine enthält, als polymere Polycarbonsäure eine Polyacrylsäure eingesetzt wird, als polymere Polycarbonsäure eine Polymaleinsäure eingesetzt wird, als polymere Polycarbonsäure ein Copolymerisat aus 50 bis 95 Gew.-Teilen
- 15 Acrylsäure und 5 bis 50 Gew.-Teilen Maleinsäureanhydrid eingesetzt wird.

Bevorzugt ist auch die Verfahrensweise, bei der als polymere Polycarbonsäure ein Copolymerisat, bestehend aus 50 bis 95 Teilen Acrylsäure, 0 bis 48 Teilen Maleinsäureanhydrid und 2 bis 20 Teilen eines copolymerisierbaren Monomeren ohne Säurefunktion eingesetzt wird.

20

25 Es ist zweckmäßig, daß die eingesetzten polymeren Polycarbonsäuren einen K-Wert von 10 bis 50, gemessen 1 %ig in Dimethylformamid, aufweisen.

Die polymeren Polycarbonsäuren und deren Harze können in Form von 1 bis 20 %igen wäßrigen Lösungen eingesetzt werden.

30

Bevorzugt werden die polymeren Polycarbonsäuren in einer Menge eingesetzt, daß mindestens ein Mol Carbonsäuregruppe pro Mol Metallion vorhanden ist.

35

Unter hochmolekularen Polyphenylenethern werden die durch
oxidative Kupplung von 2,6-Dialkylphenol zu einer Kette
alkylsubstituierter, in para-Stellung durch Sauerstoff-
atome etherartig gebundene Benzolringe verstanden. Die
5 erfindungsgemäßen Polymeren weisen Molekulargewichte von
10 000 bis 90 000, bevorzugt 20 000 bis 30 000, bestimmt
nach der in "Macromolecular Synthesis" 1 (1978), Seite 83
angegebenen Methode, auf. Hochmolekulare Polyphenylen-
ether, auch Poly(phenylenoxide) genannt, sind an sich aus
10 der Literatur seit längerem bekannt (vgl. z.B.
US-PS 3,661,848; US-PS 3,219,625 oder US-PS 3,378,505), so
daß sich hier eine weitere Beschreibung erübrigt.

Die zur Herstellung der hochmolekularen Polyphenylenether
15 verwendeten einwertigen Phenole, die in den beiden ortho-
-Stellungen und gegebenenfalls der meta-Position, nicht
aber in der para-Stellung Alkylsubstituenten aufweisen,
sind die üblichen Phenole wie 2,6-Dimethylphenol, 2,6-Di-
ethylphenol, 2-Methyl-6-ethylphenol, 2-Methyl-6-propyl-
20 phenol, 2,6-Dibutylphenol, 2,3,6-Trimethylphenol sowie
Gemische dieser Phenole.

Zur Ausführung der Polykondensation wird üblicherweise
Sauerstoff in die 10 bis 50°C warme Lösung des Monomeren
25 in Gegenwart eines Katalysatorkomplexes eingeleitet. Die
Sauerstoffdurchflußgeschwindigkeit ist im wesentlichen die
gleiche, wie sie in den US-Patentschriften 3,306,874 und
3,306,875 beschrieben ist. Nach dem bevorzugt erfindungs-
gemäßen Verfahren wird der Katalysator aus Kupfersalz,
30 vorzugsweise Kupfer-I-bromid, Amin und 0,01 bis 5 Gew.-%
2,6-Dimethylphenol in die Vorlage der gelösten Monomeren
eindosiert.

Bei dem für die Polykondensation bekannten Katalysator-
35 komplex handelt es sich üblicherweise um eine Kombination

aus einem Amin, z.B. n-Dibutylamin, Diethylamin, Picolin, Chinolin, Pyridinbasen, Triisopropylamin, Dimethylisopropanolamin, Triethanolamin, Triisopropanolamin oder Diisopropanolamin mit einem Kupfersalz wie Kupfer-I-Bromid, Kupfer-I-Chlorid, Kupfer-I-Iodid, Kupfer-II-Acetat, Kupfer-II-Propionat, Kupfer-II-Acetessigester oder Kupfer-II-Acetylacetonat. Ein bevorzugter Bereich bei der Menge der eingesetzten Amine liegt bei 2,0 bis 25,0 Mol pro 100 Mol des Monomeren, die Konzentration der Amine kann aber in der Reaktionsmischung innerhalb weiter Grenzen variieren, zweckmäßig sind jedoch niedrigere Konzentrationen. Die Konzentration der Kupfersalze wird gering gehalten und variiert vorzugsweise von 0,2 bis 2,5 Mol pro 100 Mol des Monomeren.

Der Anteil des Lösungsmittels liegt üblicherweise im Bereich von 1:1 bis 20:1, d.h., maximal bis zu einem Überschuß des 20-fachen am Lösungsmittel, bezogen auf das Monomere.

Als Lösungsmittel werden Benzol, Toluol und aliphatische Kohlenwasserstoffe, vorzugsweise C_6 - bis C_{10} -Kohlenwasserstoffe, verwendet.

Darüber hinaus kann die Reaktionsmischung einen Aktivator wie ein Diarylguanidin oder ein Diarylformamidin enthalten (vgl. US-PS 3,544,515).

Beim anmeldungsgemäßen Verfahren wird die Polykondensationsreaktion bei Temperaturen zwischen 10 und 50, vorzugsweise 18 und 22°C, durchgeführt. Hierzu wird der Sauerstoff in die 10 bis 50°C warme Lösung des Monomeren in Gegenwart des erfindungsgemäßen Aminkomplexes eingeleitet. Die Reaktion ist in kurzer Zeit beendet, d.h. das Katalysatorgemisch wird in 0,1 bis 1,5 Stunden in die Monomerlösung unter Sauerstoff- oder Luftbegasung eindosiert.

Wenn die Polykondensation die gewünschte Ausbeute und das Polymere das gewünschte Molekulargewicht erreicht hat, enthält die Reaktionslösung 1 bis 30 Gew.% Polyphenylenether, 0,005 bis 1,5 Gew.% Metallionen und etwa 0,1 bis 6,0 Gew.%
5 Amin sowie gegebenenfalls geringe Mengen anderer Materialien. Diese Reaktionslösungen werden erfindungsgemäß mit den komplex- und salzbildenden polymeren Polycarbonsäuren oder deren Salze zur Abtrennung des im Polymeren enthaltenen Metallkatalysators behandelt. Die Art und Weise der
10 Zugabe der polymeren Polycarbonsäuren ist dabei unkritisch. So können die polymeren Polycarbonsäuren in Substanz ebenso wie in wässriger Lösung und in Form ihrer Alkali- oder Erdalkalisalze hinzugegeben werden. Die Zugabe kann auf einmal oder in mehreren Anteilen, kontinuierlich oder diskontinuierlich, mit und ohne zusätzliches
15 Wasser erfolgen. Zur Vereinfachung der Ausführungsform ist es vorteilhaft, wässrige Lösungen von nicht- oder teilneutralisierten polymeren Polycarbonsäuren einzusetzen. Die Separierung der Metallkomponente kann dabei in geeigneten
20 Verfahrensvorrichtungen, wie z.B. in Filterpressen, in Dekantationstanks, Schälzentrifugen und ähnlichem vorgenommen werden.

Die Kontaktzeit des komplex- und salzbildenden Agens mit
25 der katalysatorhaltigen Polyphenylenether-Phase kann innerhalb weiter Grenzen variieren. Bevorzugt werden Reaktionszeiten von 1 Minute bis 5 Stunden. Häufig genügen Reaktionszeiten von 5 bis 60 Minuten. Die bevorzugte Reaktionstemperatur liegt zwischen 20°C und 90°C, es sind jedoch
30 auch Temperaturbereiche darunter und darüber anwendbar.

Bevorzugt werden als polymere Polycarbonsäuren Polymere eingesetzt, die im wesentlichen aus ungesättigten mono- und/oder difunktionellen Carbonsäuren und/oder deren An-
35

hydride aufgebaut sind. Besonders bevorzugt sind polymere Polycarbonsäuren, die ein Homo- oder Copolymerisat aus

- 5 a) 50 bis 100 Gew.% mindestens einer ungesättigten monofunktionellen Säure mit 3 bis 10 C-Atomen und/oder einer difunktionellen Säure bzw. deren Anhydrid mit 4 bis 6 C-Atomen und
- b) 0 bis 50 Gew.% mindestens eines mit a) copolymerisierbaren Monomeren ohne Säurefunktion

10 darstellen. Typische ungesättigte monofunktionelle Säuren mit 3 bis 10 C-Atomen sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Halbester der Maleinsäure mit C₁- bis C₁₀-Alkanolen, Vinylmilchsäure, Vinylsulfon und Vinylphosphonsäure. Besonders bevorzugt sind Acrylsäure und Methacrylsäure. Typische Vertreter der ungesättigten difunktionellen Säuren und Säureanhydride mit 4 bis 6 C-Atomen sind Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure und Itaconsäure. Besonders bevorzugt ist der Einsatz von Maleinsäureanhydrid. Die Monomeren der Gruppe a) können für sich

15 20 allein oder im Gemisch miteinander eingesetzt werden. Beispiele für Mischungen sind Acrylsäure und Methacrylsäure, Acrylsäure und Maleinsäure und insbesondere Acrylsäure und Maleinsäureanhydrid. Die Monomeren der Gruppe a) sind zu

25 50 bis 100 Gew.%, vorzugsweise zu 85 bis 98 Gew.%, in den polymeren Carbonsäuren enthalten.

Als copolymerisierbare Monomeren der Gruppe b) werden alle mit den Monomeren der Gruppe a) copolymerisierbaren Monomeren eingesetzt. Beispiele sind Styrol, α -Methylstyrol,

30 Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, vorzugsweise mit einwertigen C₁- bis C₁₀-Alkanolen, Diester der Maleinsäure mit C₁- bis C₁₀-Alkoholen, -Olefine, wie Diisobuten, Dodecen, Octa-

35 decen, sodann Allylalkohol, Vinylacetat, Vinylalkylether,

Acrylamid oder Vinylpyrrolidon. Besonders bevorzugte Monomere der Gruppe b) sind Vinylacetat, Methacrylat, n-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Hydroxypropylacrylat, Styrol, N-Vinylpyrrolidon und Vinyl-iso-butylether.

5

Monomere der Komponente b) sind in Mengen von 0 bis 50 Gew.%, vorzugsweise 2 bis 15 Gew.%, im Polymerisat enthalten.

- 10 Beispiele für besonders geeignete polymere Polycarbonsäuren sind Polyacrylsäure, Polymaleinsäure, Copolymere aus Acrylsäure und Maleinsäure wobei 5 bis 50 Gew.%, vorzugsweise 10 bis 30 Gew.% Maleinsäurestrukturelemente enthalten sind sowie Terpolymerisate aus 50 bis 95 Gew.%,
15 vorzugsweise 60 bis 90 Gew.% Maleinsäureanhydrid und 2 bis 20 Gew.%, vorzugsweise 2 bis 15 Gew.% Styrol, Methacrylat oder N-Vinylpyrrolidon.

- 20 Die erfindungsgemäß einzusetzenden polymeren Säuren besitzen K-Werte zwischen 10 und 50, vorzugsweise zwischen 15 und 40, bestimmt nach DIN 53 726 in 1 %igen Lösungen in Dimethylformamid und können nach den bekannten Verfahren gemäß DE-PS 540 101, US-PS 3,755,264 oder US-PS 3,837,481, bevorzugt aber nach DE-OS 3 140 383 hergestellt werden, so
25 daß sich eine nähere Beschreibung hier erübrigt.

- Die komplex- und salzbildenden polymeren Polycarbonsäuren werden in solchen Mengen eingesetzt, daß mindestens 1 Mol Carbonsäuregruppe auf 1 Mol des zu entfernenden Metall-
30 ions entfällt. Im allgemeinen werden je Äquivalent Schwermetallion 1,2 bis 100 Äquivalente Carbonsäuregruppen eingesetzt. Besonders bevorzugt werden 2 bis 50 Äquivalente Carbonsäuregruppen verwendet.

35

Die Abtrennung der Metallkatalysatoren bis zur vollständigen Entfernung aus dem Polyphenylenether-Polymeren kann durch mehrfache Zugabe der erfindungsgemäßen polymeren Polycarbonsäuren und anschließende Separierung der resultierenden Metallkomplexe und Metallsalze gemäß der bereits
5 beschriebenen Verfahren erfolgen. Bevorzugt wird jedoch eine Ausführungsform der Erfindung wonach die gesamte Katalysatormenge in einem Schritt aus dem Polymeren entfernt wird.

10 Nach der Entfernung der metallischen Komponente als Komplex und/oder Salz kann der Polyphenylenether aus der Lösung nach den in den eingangs erwähnten US-Patentschriften beschriebenen Verfahren isoliert werden. Die Isolierung
15 des Polyphenylenethers ist für die vorliegende Erfindung nicht kritisch. So kann z.B. der Polyphenylenether durch Ausfällen aus einer Reaktionslösung mittels einem Antilösungsmittel, wie beispielsweise einem Überschuß von einem Alkohol, d.h. Methanol, isoliert werden. Das filtrierte
20 Produkt kann in Alkohol aufgeschlämmt und - falls gewünscht - mit einem Entfärbungsmittel gerührt werden und dann wird der Polyphenylenether abfiltriert und nach herkömmlichen Verfahren in Filme, Fasern, ausgeformte Gegenstände oder dgl. umgewandelt. Andere Alkohole wie Isopropanol, Propanol oder Ethanol sind in gleicher Weise ver-
25 wendbar.

Die Aminkomponente des Katalysators kann durch Destillation oder nach anderen herkömmlichen Verfahren zurückgewonnen werden.
30

Wie bereits erwähnt, ist ein bevorzugter Aspekt des vorliegenden Verfahrens die Herstellung von Polyphenylenetherlösungen mit niedrigem Metallgehalt, aus denen die polymeren Stoffe nach sog. Totalisoliationsverfahren, z.B.
35

durch Sprühtrocknung, Dampfausfällung und Heißwasserzerkrümelung, gewonnen werden können. Dies erleichtert die wirtschaftliche Anwendung solcher Verfahren, die hinsichtlich der erforderlichen Energie, der Lösungsmittelverluste und dgl. wirtschaftlicher sind als die bekannten Ausfällungsverfahren.

Die mit der Erfindung erzielten Vorteile bestehen insbesondere darin, daß mit Hilfe der polymeren Polycarbonsäure die Metallkatalysator-Reste aus den Polyphenylenethern nahezu vollständig entfernt werden können. Die resultierenden Polyphenylenether zeichnen sich bei Rest-Katalysatormetall-Gehalten von 10 ppm durch eine außerordentliche Farb- und Oxidationsstabilität bei der Verarbeitung im Temperaturbereich über 250°C aus. Die Abtrennung der Metallkatalysatoren nach dem erfindungsgemäßen Verfahren ist einfach und erfolgt zumeist in einem Schritt. Dabei können niedrig- und relativ hochkonzentrierte Polyphenylenoxid-Reaktionslösungen (bis zu 25 Gew.%) ohne Probleme umgesetzt werden.

Die folgenden Beispiele dienen dazu, die Erfindung zu illustrieren, ohne daß damit eine Begrenzung der Erfindung beabsichtigt ist. Die angegebenen Teile sind Gewichtsteile, es sei denn, es ist anders angegeben.

Die Intrinsikviskosität wird durch Messung an 0,5 %igen Lösungen in Chloroform bei 30°C bestimmt.

30 Beispiel 1

Herstellung von Poly-(2,6-dimethyl-1,4-phenylen)-ether

Eine Vorlage von 1,3 g Cu-I-Bromid und 20 g 1,4-Dimethylpentylamin und 2 g 2,6-Dimethylphenol (= DMP) wurde bei 20°C 5 Minuten unter Einleiten von Sauerstoff gerührt, und

dann wurde im Verlauf von 30 Minuten in eine Lösung von 204 g DMP in 1400 Toluol eindosiert. Anschließend wurde noch 1 Stunde bei 20°C gerührt. Die Reaktion wird in Gegenwart von 30 Liter Sauerstoff pro Stunde durchgeführt.

5

Reinigung der Reaktionslösung

Nach Beendigung der Reaktion wurde die Polymerlösung mit 20 cm³ einer 10 %igen wäßrigen Lösung eines Copolymerisats bestehend aus 72 Teilen Acrylsäure und 28 Teilen Maleinsäureanhydrid, einem K-Wert von 30, gemessen in 1 %igen Lösungen in Dimethylformamid entsprechend DIN 53 726, versetzt und während 10 Minuten heftig bei 60°C gerührt. Anschließend wurden die organische und die wäßrige Phase nach einer vollständigen Phasentrennung getrennt und das Polyphenylenoxid aus der organischen Phase durch Zugabe von Methanol ausgefällt. Nach dem Trocknen wies das feste Polyphenylenoxid die in Tabelle 1 aufgeführten Eigenschaften auf.

20

Beispiel 2

Herstellung des Poly-(2,6-dimethyl-1,4-phenylen)-ethers

Eine Lösung von 1,2 g Cu-I-chlorid, 1,9 g Natriumbromid und 0,3 g Methyltrioctylammoniumchlorid in 15 cm³ Methanol wurden zu 1100 cm³ Ethylbenzol hinzugegeben und bei 40°C gerührt. Anschließend gab man 14 g Di-n-butylamin und eine Lösung von 275 g 2,6-Dimethylphenol in 400 cm³ Ethylbenzol hinzu und begaste die Reaktionslösung mit 0,1 cm³ Sauerstoff pro Stunde während 90 Minuten. Danach wurde die Sauerstoffzufuhr abgedreht und das Reaktionsgefäß mit Stickstoff gespült.

35

Reinigung der Reaktionslösung

Nach Beendigung der Reaktion wurde die Polymerlösung mit 20 cm³ einer 5 %igen wäßrigen Lösung einer Polyacrylsäure, K-Wert 20, gemessen 1 %ig in Dimethylformamid, bei 60°C während 10' heftig gerührt. Nach der Phasentrennung wurde das Polymerisat aus der organischen Phase durch Zugabe von Methanol ausgefällt, gewaschen und getrocknet. Die Eigenschaften des Polyphenylenethers sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Beispiel 3

Die Herstellung des Poly-(2,6-dimethyl-1,4-phenylen)-ethers erfolgte wie in Beispiel 1 beschrieben. Die Reinigung der Polymerlösung wurde ebenfalls wie in Beispiel 1 durchgeführt, mit dem Unterschied, daß 50 cm³ einer 2 %igen wäßrigen Lösung einer Polymaleinsäure mit K-Wert 11, gemessen an 1 %igen Lösungen in DMF, eingesetzt wurden. Eigenschaften des Polymeren siehe Tabelle 1.

Beispiel 4

Die Herstellung des Poly-(2,6-dimethyl-1,4-phenylen)-ethers und die Katalysatorabtrennung erfolgte wie in Beispiel 1 beschrieben, mit dem Unterschied, daß die Metallkomponente mit 40 cm³ einer 5 %igen wäßrigen Lösung des Natriumsalzes einer Polyacrylsäure mit K-Wert 24 abgetrennt wurde. Eigenschaften des Polymeren siehe Tabelle 1.

Beispiel 5

Herstellung des Poly-(2,6-dimethyl-1,4-phenylen)-ethers und Katalysatorabtrennung erfolgten wie in Beispiel 2 beschrieben. Es wurden jedoch 100 cm³ einer 2 %igen wäßrigen

Lösung eines Copolymerisats, bestehend aus 80 Teilen Acrylsäure, 15 Teilen Maleinsäure und 5 Teilen Acrylsäuremethylester mit einem K-Wert von 19, gemessen 1 %ig in Dimethylformamid, zur Katalysatorabtrennung eingesetzt. Eigenschaften des Polymeren siehe Tabelle 1.

Vergleichsbeispiel A (nicht erfindungsgemäß)

Die Herstellung des Polyphenylenoxids erfolgte wie in Beispiel 1 beschrieben. Zur Reinigung der Polymerlösung wurden 4,0 g Ethylendiamintetraessigsäure (vgl. Beispiel 1, DE-OS 2 364 319) hinzugegeben und die Polymerlösung eine weitere Stunde bei 50°C gerührt. Die Polymerlösung wurde zentrifugiert und die organische Phase abgetrennt. Das Polymere wurde durch Zugabe von Methanol ausgefällt. Nach dem Trocknen ergaben sich für das Polyphenylenoxid die in Tabelle 1 angegebenen Zahlen.

Vergleichsbeispiel B (nicht erfindungsgemäß)

Die Herstellung des Poly-(2,6-dimethyl-1,4-phenylen)-ethers erfolgte wie in Beispiel 2 beschrieben. Die Reinigung der Polymerlösung von verbliebenem Metallkatalysator wurde mit Di-o-tolyl-bis-guanid vorgenommen. Hierzu wurden 4,0 g Di-o-tolyl-bisguanid zu der Reaktionsmischung hinzugegeben (vgl. Beispiel 1, DE-OS 2 460 325) und 30 Minuten bei 40°C gerührt. Anschließend wurde das Polymere unter Ansäuern und Abdekantieren der organischen Phase mit Methanol ausgefällt. Das resultierende Polyphenylenoxid hatte die in Tabelle 1 angegebenen Eigenschaften.

Tabelle 1

	Beispiel	Grenzviskosität	Kupfer-Gehalt
		dk/g	ppm
5	1	0,8	7
	2	0,6	6
	3	0,8	9
	4	0,8	11
	5	0,6	5
10	Vergleichs- beispiel (nicht erfindungsgemäß)		
	A	0,7	16
	B	0,6	21

15

20

25

30

35

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung hochmolekularer Polyphenylen-
ether aus einwertigen Phenolen, die in den beiden
5 ortho-Stellungen und gegebenenfalls in meta-Position,
nicht aber in der para-Stellung Alkylsubstituenten
aufweisen, durch oxidative Kupplungsreaktion mit Sauer-
stoff bei Temperaturen zwischen 10 und 50°C in Anwesen-
heit eines Katalysatorkomplexes aus einem Kupfersalz
10 und einem organischen Amin in Gegenwart eines Lösungs-
mittels im Bereich von 1:1 bis 20:1 Gewichtsteilen,
bezogen auf das monomere Phenol, und gegebenenfalls
eines Aktivators, dadurch gekennzeichnet, daß die Me-
tallkomponente des Katalysators nach der Polymerisa-
15 tion durch Zugabe einer polymeren Polycarbonsäure, die
im wesentlichen aus ungesättigten mono- oder difunkti-
onellen Carbonsäuren und/oder deren Anhydriden aufge-
baut ist, abgetrennt wird.
- 20 2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß als polymere Polycarbonsäuren Homo- oder Copoly-
merisate, bestehend aus
- 25 a) 50 bis 100 Gew.% mindestens einer ungesättigten
monofunktionellen Säure mit 3 bis 10 C-Atomen
und/oder einer difunktionellen Säure bzw. deren
Anhydrid mit 4 bis 6 C-Atomen und
- 30 b) 0 bis 50 Gew.% mindestens eines, mit a) copoly-
merisierbaren Monomeren ohne Säurefunktion ein-
gesetzt werden.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die polymere Polycarbonsäure in Form der freien Säure oder in Form der Polysalze mit Alkali- und/oder Erdalkalimetallen eingesetzt wird.
- 5 4. Verfahren gemäß Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die polymere Polycarbonsäure (Meth)acrylsäure und/oder Maleinsäure oder deren Anhydrid als Bausteine enthält.
- 10 5. Verfahren gemäß Anspruch 1, 2 und 4, dadurch gekennzeichnet, daß als polymere Polycarbonsäure eine Polyacrylsäure eingesetzt wird.
- 15 6. Verfahren gemäß Anspruch 1, 2 und 4, dadurch gekennzeichnet, daß als polymere Polycarbonsäure eine Polymaleinsäure eingesetzt wird.
- 20 7. Verfahren gemäß Anspruch 1, 2 und 4, dadurch gekennzeichnet, daß als polymere Polycarbonsäure ein Copolymerisat aus 50 bis 95 Gew.-Teilen Acrylsäure und 5 bis 50 Gew.-Teilen Maleinsäureanhydrid eingesetzt wird.
- 25 8. Verfahren gemäß Anspruch 1, 2 und 4, dadurch gekennzeichnet, daß als polymere Polycarbonsäure ein Copolymerisat bestehend aus 50 bis 95 Gew.-Teilen Acrylsäure, 0 bis 48 Gew.-Teilen Maleinsäureanhydrid und 2 bis 20 Gew.-Teilen eines copolymerisierbaren Monomeren ohne Säurefunktion eingesetzt wird.
- 30 9. Verfahren gemäß der vorausgegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die eingesetzten polymeren Polycarbonsäuren einen K-Wert von 10 bis 50, gemessen 1 %ig in Dimethylformamid, aufweisen.
- 35

10. Verfahren gemäß der vorausgegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die polymeren Polycarbon-
säuren und deren Harze in Form von 1 bis 20 %igen
wäßrigen Lösungen eingesetzt werden.

5

11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die polymere Polycarbon-
säure in einer Menge eingesetzt wird, daß mindestens
ein Mol Carbonsäuregruppe pro Mol Metallion vorhan-
den ist.

10

15

20

25

30

35



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0100500

Nummer der Anmeldung

EP 83 10 7241

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. ³)
Y	FR-A-1 572 847 (GEN. ELECTRIC) * Patentansprüche; Seite 3, Zeilen 13-43; Seite 4, Zeilen 1-5 *	1-11	C 08 G 65/46
Y	US-A-4 150 218 (J.E. DABROWSKI) * Patentansprüche; Spalte 2, Zeilen 44-52 *	1-11	
Y	ENCYCLOPEDIA OF POLYMER SCIENCE AND TECHNOLOGY, Band 7, 1967, Seiten 692-741 * Seiten 704-705 *	1-11	
Y	ENCYCLOPEDIA OF POLYMER SCIENCE AND TECHNOLOGY, Band 1, 1964, Seiten 197-226 * Seiten 219-223 *	1-11	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. ³)
			C 08 G
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 12-10-1983	Prüfer DERAEDT G.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, überein- stimmendes Dokument			

